

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-539286

(P2002-539286A)

(43)公表日 平成14年11月19日(2002. 11. 19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/13357		G 0 2 F 1/13357	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 J 0 3 2
33/22		33/22	B
			D
		審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 36 頁)

(21)出願番号 特願2000-604090(P2000-604090)
(86) (22)出願日 平成11年3月9日(1999.3.9)
(85)翻訳文提出日 平成13年9月5日(2001.9.5)
(86)国際出願番号 PCT/EP99/01505
(87)国際公開番号 WO00/53655
(87)国際公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71)出願人 セラニーズ・ヴェンチャーズ・ゲーエムベーハー
Celanese Ventures GmbH
ドイツ連邦共和国デー-65926, フランクフルト・アム・マイン
(72)発明者 ベッカー, ハインリヒ
ドイツ連邦共和国デー-61479 グラース
ヒュッテン, ツーム・タルブリック 30
(72)発明者 クロイダー, ヴィリ
ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ,
ゼルトリウスリング 13
(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トリブチセンポリマー及びコポリマー

(57)【要約】

本発明は、トリブチセン単位を含む共役ポリマーに関する。本発明にしたがうポリマーは、一方ではトリブチセニレン基を含む反復単位を含むホモポリマーであり、他方ではトリブチセニレン基を含むことができるか、又はアリーレン基、ヘテロアリーレン基、ビニレン基及びエチニレン基を含むことができる2種以上の異なる反復単位を含むコポリマーである。本発明にしたがうポリマーは、エレクトロルミネッセンス材料として用いられる。

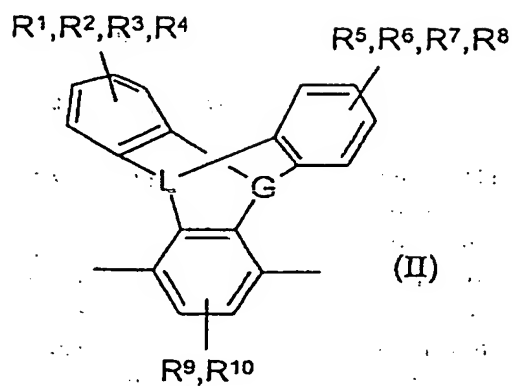
【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 一般式(1)



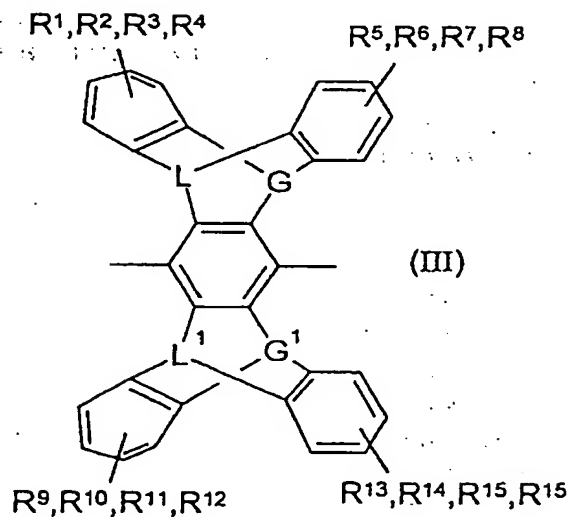
式中、Trは、一般式(11)

【化1】



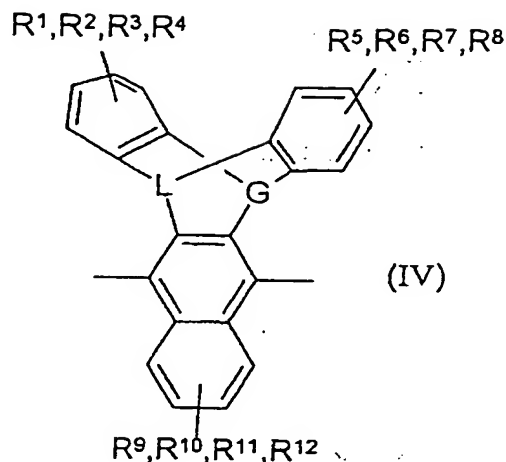
又は、一般式(111)

【化2】



又は、一般式(1V)

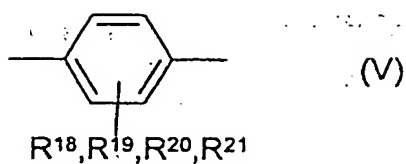
【化3】



〔上記式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、水素、線状もしくは枝分かれ $C_1 \sim C_{22}$ -アルキルもしくはアルコキシ（その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い）、又は $C_6 \sim C_{20}$ -アリールもしくはアリールオキシ、 $COOR$ 、 SO_2R 、 CN 、ハロゲン、又は NO_2 であり、 G 、 L 及び適当な場合には G' 及び L' は、 CR^{17} 、 N 、 P 、 As であり、前記式中 R^{17} は H 、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル又はアルコキシ（その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い）、又は $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、ハロゲン又は CN である〕で表されるトリブチセニレン基であり、

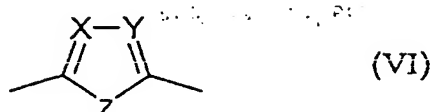
A 及び B は、単結合であり、 H 、線状もしくは枝分かれ $C_1 \sim C_{22}$ -アルキルもしくはアルコキシ（その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い）、もしくは $C_6 \sim C_{20}$ -アリールもしくはアリールオキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $COOR$ 、 SO_2R 、 CN 、ハロゲン、 NO_2 、アミノ、アルキルアミノもしくはジアルキルアミノによって任意に置換されるビニレン基であり、又は A 及び B はエチニレン基であり、一般式(V)

〔化4〕



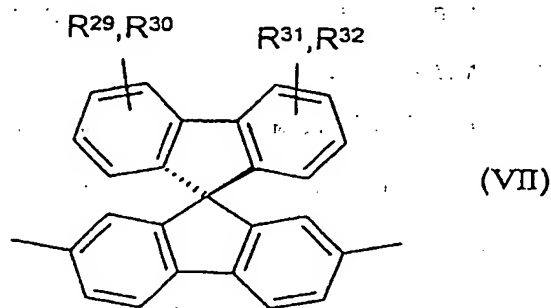
(式中、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、 $R^1 \sim R^{16}$ に関して上で規定したものである)で表されるアリーレン基であり、一般式(VI)

【化5】



(式中、X及びYは、N又は CR^{22} であり、Zは、O、S、 NR^{23} 、 $CR^{24}R^{25}$ 、 $CR^{26}=CR^{27}$ 又は $CR^{28}=N-$ であり、前記式中 $R^{22} \sim R^{28}$ は $R^1 \sim R^{16}$ に関して上で規定したものである)で表されるヘテロアリーレン基であり、もしくは一般式(VII)

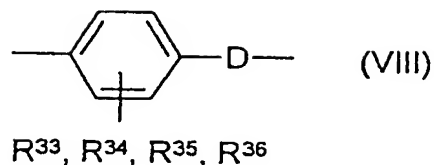
【化6】



(式中、 $R^{29} \sim R^{32}$ は $R^1 \sim R^{16}$ に関して上で規定したものである)で表されるスピロビフルオレニレン基である)で表される少なくとも1種類の反復単位RU1を1～100モル%、及び

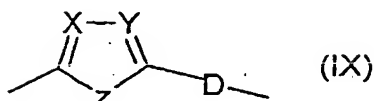
b) 一般式(VIII)

【化7】



(式中、 $R^{33} \sim R^{36}$ は $R^1 \sim R^{16}$ に関して上で規定したものである)又は一般式 (IX)

【化8】



【式中、X、Y及びZは上で規定したものであり、Dは、単結合であり、H、線状又は枝分かれ $C_{12} \sim C_{22}$ -アルキルもしくはアルコキシ(その場合、1つ以上の非隣接CH₂基は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い)、もしくは $C_6 \sim C_{10}$ -アリールもしくはアリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ -ヘテロアリール、COOR、SO₂R、CN、ハロゲン、NO₂、アミノ、アルキルアミノもしくはジアルキルアミノによって任意に置換されるビニレン基であり、又はDはエチニレン基である】で表される少なくとも1種類の反復単位RU2を0～99モル%含む共役ポリマー。

【請求項2】 L、g及び適当な場合にはL'及びG'が、CH基である請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 反復単位RU1を含むホモポリマーである請求項1又は2記載のポリマー。

【請求項4】 Aを、2,5-チオフェニレン、2,5-オキサジアゾリレン、1,4-フェニレン、ビニレン及びエチニレンからなる群より選択し、及びBが単結合である請求項3記載のポリマー。

【請求項5】 A及びBが同じであって、且つA及びBを2,5-チオフェニレン、1,4-フェニレン、ビニレン及びエチニレンからなる群より選択する請求項4記載のポリマー。

【請求項6】 反復単位RU2を1～99モル%含む請求項1又は2記載のポリマー。

【請求項7】 Aが単結合であり、及びBが単結合、ビニレン基又はエチニレン基である請求項6記載のポリマー。

【請求項8】 Bがビニレン基である請求項7記載のポリマー。

【請求項9】 反復単位RU1と、一般式(VIII)又は(IX)で表される反復単位RU2とを含む二元コポリマーである請求項6～8の一つに記載のポリマー。

【請求項10】 反復単位RU1と、一般式(VIII)又は(IX)で表される反復単位RU2の2つのタイプとを含む三元コポリマーである請求項6～8の一つに記載のポリマー。

【請求項11】 当該反復単位RU2が、一般式(VIII)で表される反復単位である請求項9又は10記載のポリマー。

【請求項12】 Dが、ビニレン基である請求項9～11の一つに記載のポリマー。

【請求項13】 エレクトロルミネッセント材料としての請求項1～12の一つに記載のポリマーの使用。

【請求項14】 請求項1～12の一つに記載のポリマーを含むエレクトロルミネッセント材料。

【請求項15】 請求項1～12の一つに記載のポリマーを、支持体に対してフィルム形態で施用するエレクトロルミネッセント材料を調製する方法。

【請求項16】 1つ以上の活性層を有し、且つそれらの活性層の少なくとも1つが、請求項1～12の一つに記載のポリマーを含むエレクトロルミネッセントデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、トリブチセンを含む共役ポリマー及び共役コポリマーに関する。多くの用途において、主にディスプレイ素子、ディスプレイスクリーン技術及び照明技術の分野において、大表面積ソリッドステート光源に関するかなりの工業的需要が存在する。これらの光源に求められる要求条件を、現在の技術では完全に満足することができない。

【0002】

例えばランプ、ガス放電ランプ及び非自照式液晶ディスプレイ素子のような従来のディスプレイ素子及び照明素子の代替物として、例えば発光ダイオード(LED)のようなエレクトロルミネッセント(EL)材料及びエレクトロルミネッセントデバイスが既にしばらくの間用いられてきた。

【0003】

無機エレクトロルミネッセント材料及びデバイスの以外に、低分子量有機エレクトロルミネッセント材料及びデバイスも約20年間公知であった(例えば、米国特許第3,172,862号を参照されたい)。しかしながら、最近まで、そのようなデバイスの実用での使用適性は非常に限定的なものであった。

【0004】

WO 90/13148及びEP-A 0443861には、発光層(半導体層)として共役ポリマーのフィルムを含むエレクトロルミネッセントデバイスが記載されている。前記デバイスは、多くの利点、例えば大表面積で柔軟なデバイスを単純且つ安価に製造できる可能性を提供する。液晶ディスプレイとは対照的に、エレクトロルミネッセントディスプレイは、自照式であるので、追加のバックライト源を必要としない。

【0005】

WO 90/13148にしたがう典型的なデバイスは、少なくとも1種類の共役ポリマーを含む薄くて高密度のポリマーフィルム形態の発光層(半導体層)から成る。第一接触層は半導体層の第一表面と接触しており、第二接触層は半導体層の更なる表面と接触している。半導体層のポリマーフィルムは、十分に低濃

度の不純物電荷キャリアーを有しており、2つの接触層の間に電界を印加するとき、電荷キャリアーが半導体層の中に導入され、第一接触層は他に比べて正となり、半導体層は放射線を放出する。前記デバイスで用いられるポリマーは共役している。共役ポリマーという用語は、主鎖に沿って非局在化された電子系を有するポリマーを意味している。非局在化された電子系は、半導体特性を有するポリマーを提供し、高い移動度で正電荷キャリアー及び／又は負電荷キャリアーを輸送することができる。

【 0 0 0 6 】

WO 90/13148では、発光層のためのポリマー材料は、ポリ(p-フェニレンビニレン)であり、このタイプの材料中に存在するフェニル基を、複素環式環系又は縮合炭素環式環系で置換することを提案している。更に、ポリ(p-フェニレン)(PPP)もエレクトロルミネッセント材料として用いられる(G. Grem et al., Synth. Met. 1992, 51, page 383)。

【 0 0 0 7 】

これらの材料によって良好な結果が得られたが、例えば色純度は依然として不十分である。更に、これまでに開示されたポリマーによっては、青色又は白色の発光を生じさせることも実質的に不可能である。

【 0 0 0 8 】

更に、エレクトロルミネッセント材料の開発、特にポリマーをベースとするエレクトロルミネッセント材料の開発は決して終わっている訳ではなく、照明及びディスプレイデバイスの製造者は、前記デバイス用の極めて広範な種々のエレクトロルミネッセント材料について関心を持っている。

【 0 0 0 9 】

その理由の1つは、エレクトロルミネッセント材料と当該デバイスの他の部材との相互作用だけが、エレクトロルミネッセント材料の品質にも関係があるということである。

【 0 0 1 0 】

より早い優先日を有し、本出願の優先日前に公開された独逸国特許出願第19744792.9号には、エレクトロルミネッセント材料としてトリブチセ

ン誘導体の使用が記載されている。前記独逸国特許出願は、エレクトロルミネッセント材料として用いるために、例えば浸漬、スピンコーティング、蒸着又は減圧下でのバッファリングアウト (buffering out) のような公知の方法によって、支持体に対してフィルム形態で施用されるモノマートリブチセン誘導体に関するものである。

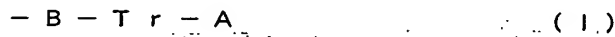
【0011】

本発明の目的は、照明又はディスプレイデバイスにおいて用いる場合に、これらのデバイスの特性プロファイルを向上させるのに適するトリブチセン基を含む新規なポリマーエレクトロルミネッセント材料を提供することである。

【0012】

上記目的は、

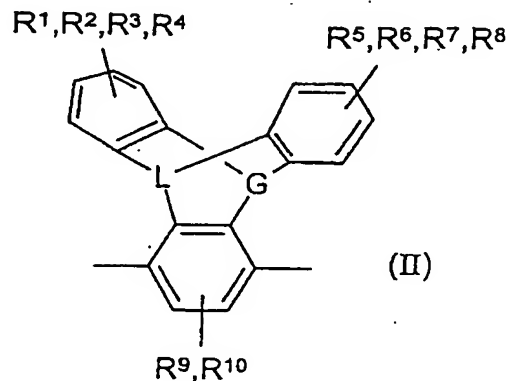
a) 一般式 (I)



{式中、Trは、一般式 (II)}

【0013】

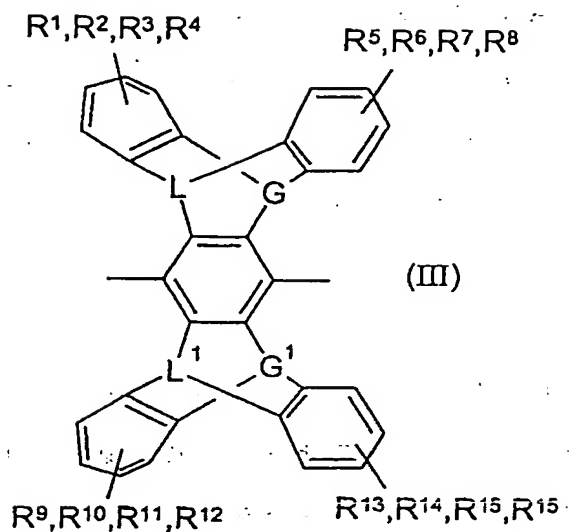
【化9】



又は、一般式 (III)

【0014】

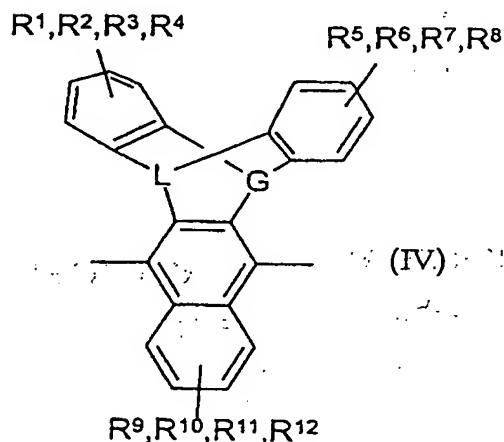
【化10】



又は、一般式 (I V)

【 0 0 1 5 】

【 化 1 1 】



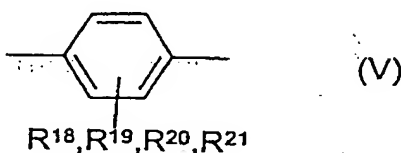
〔上記式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、水素、線状もしくは枝分かれ $C_1 \sim C_{22}$ -アルキルもしくはアルコキシ（その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い）、又は $C_6 \sim C_{20}$ -アリールもしくはアリールオキシ、 $COOR$ 、 SO_2R 、 CN 、ハロゲン、又は NO_2 であり、 G 、 L 及び適当な場合には G' 及び L' は、 $CR^{1'}$ 、 N 、 P 、 As であり、前記式中 $R^{1'}$ は H 、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル又はアルコキシ（その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ

以上のH原子はF原子によって置換されても良い)、又は $C_1 \sim C_{20}$ -アリール、ハロゲン又はCNである]で表されるトリブチセニレン基であり、

A及びBは、単結合であり、H、線状もしくは枝分かれ $C_1 \sim C_{22}$ -アルキルもしくはアルコキシ(その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い)、もしくは $C_1 \sim C_{20}$ -アリールもしくはアリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $COOR$ 、 SO_2R 、CN、ハロゲン、 NO_2 、アミノ、アルキルアミノもしくはジアルキルアミノによって任意に置換されるビニレン基であり、又はA及びBはエチニレン基であり、一般式(V)

【0016】

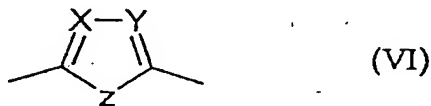
【化12】



(式中、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、 $R^1 \sim R^6$ に関して上で規定したものである)で表されるアリーレン基であり、一般式(VI)

【0017】

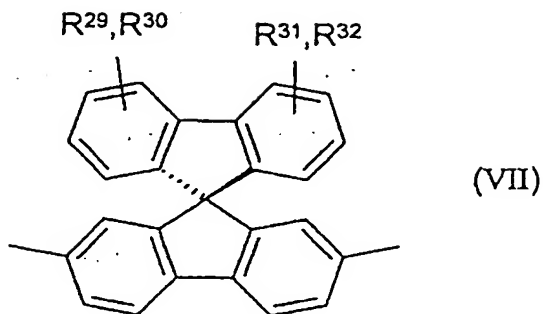
【化13】



(式中、X及びYは、N又は CR^{22} であり、Zは、O、S、 NR^{23} 、 $CR^{24}R^{25}$ 、 $CR^{26}=CR^{27}$ 又は $CR^{28}=N-$ であり、前記式中 $R^{22} \sim R^{28}$ は $R^1 \sim R^6$ に関して上で規定したものである)で表されるヘテロアリーレン基であり、又は一般式(VII)

【0018】

【化14】

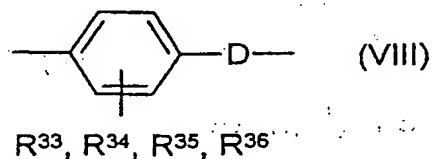


(式中、 $R^{29} \sim R^{32}$ は $R^1 \sim R^{16}$ に関して上で規定したものである)で表されるスピロビフルオレニレン基である)で表される少なくとも1種類の反復単位 R'U1 を1 ~ 100モル%、及び

b) 一般式 (VIII)

【0019】

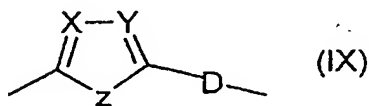
【化15】



(式中、 $R^{33} \sim R^{36}$ は $R^1 \sim R^{16}$ に関して上で規定したものである)又は一般式 (IX)

【0020】

【化16】



【式中、X、Y及びZは上で規定したものであり、Dは、単結合であり、H、線状又は枝分かれ $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルもしくはアルコキシ(その場合、1つ以上の非隣接 CH_2 基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、アミノ基又はアミド基によって置換されても良く、また1つ以上のH原子はF原子によって置換されても良い)、もしくは $C_6 \sim C_{20}$ -アリールもしくはアリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $COOR$ 、 SO_2R 、 CN 、ハロゲン、

NO_2 、アミノ、アルキルアミノ、もしくはジアルキルアミノによって任意に置換されるビニレン基であり、又はDはエチニレン基である]で表される少なくとも1種類の反復単位RU2を0～99モル%含む共役ポリマーによって達成された。

【0021】

本発明の好ましい態様では、L、g及び適当な場合にはL'及びG'はCH基である。

A及びBは、単結合、任意に置換されたビニレン基、エチニレン基、任意に置換されたアリーレン基、任意に置換されたヘテロアリーレン基又はスピロビフルオレニレン基である。

【0022】

好ましい置換ビニレン基は、メチルビニレン、フェニルビニレン、及びシアノビニレンである。
特に好ましくは、不飽和ビニレン基である。

【0023】

好ましいアリーレン基は、1,4-フェニレン、2,5-トリレン、1,4-ナフチレン、1,9-アントラシレン、2,7-フェナントリレン、及び2,7-ジヒドロフェナントリレンである。

【0024】

好ましいヘテロアリーレン基は、2,5-ピラジニレン、3,6-ピリダジニレン、2,5-ピリジニレン、2,5-ピリミジニレン、1,3,4-チアジアゾール-2,5-イレン、1,3-チアジアゾール-2,4-イレン、1,3-チアジアゾール-2,5-イレン、2,4-チオフェニレン、2,5-チオフェニレン、1,3-オキサゾール-2,4-イレン、1,3-オキサゾール-2,5-イレン、及び1,3,4-オキサジアゾール-2,5-イレン、2,5-インデニレン、及び2,6-インデニレンである。

【0025】

これらのモノマーを合成する方法は、例えば、R. G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, page 2881に記載されているように、グリニャー

ル合成によって、例えば2-ブロモビフェニル及びフルオレノンから、9, 9'-スピロビフルオレンを合成し、続いて適当な方法で更にそれを置換することをベースとしている。

【 0 0 2 6 】

9, 9'-スピロビフルオレンの官能化は、例えば、J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 30f; 及び G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202に記載されている。

【 0 0 2 7 】

適当に置換された出発原料から出発してスピロ結合が形成される場合、例えば2, 7-二官能化フルオレノンにおいて、依然として自由な2', 7'-位が、所望ならば、(例えば、ハロゲン化又はアシル化、続いてアセチル基のアルデヒド基への転化後にC-C結合によって、又はアセチル基のカルボン酸基への転化後に複素環を結合させることによって)スピロ原子を結合させた後、更に官能化される場合、9, 9'-スピロビフルオレンモノマーの望ましい置換パターンが有意に更に好ましく得られる。

【 0 0 2 8 】

更なる官能化は、有機合成に関する標準的な論文、例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 及びそのシリーズの対応する巻、すなわち 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds' by A. Weissberger and E. C. Taylor (編者)に記載されている公知の方法によって行うことができる。

【 0 0 2 9 】

置換されたトリブチセン又はヘテロトリブチセンをベースとする構造は、様々な合成経路によって得ることができる。この点に関して、限定するものではなく例として以下の合成経路を挙げることができる：すなわち、

1. 例えば、

a) 例えばG. Wittig, Org. Synth. IV 1963, 964と同様に、例えばマグネシウムのような反応性金属と置換o-フルオロブロモフルオロベンゼン；

b) 例えば H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira J. Org. Chem. 46 (1981) 4427 と同様に、 α -ジハロベンゼンとブチルリチウムとを反応させ、ハロゲン化金属を排除;

c) P. G. Sammes, D. J. Dodsworth. J. C. S. Chem. Commun. 1979, 32 と同様に、置換モノハロベンゼンと強塩基とを反応させ、ハロゲン化水素を排除;

d) C. W. Jefford, R. McCreadie, P. Mueller, B. Siegfried, J. Chem. Educ. 48 (1971) 708 と同様に、置換アントラニル酸誘導体とイソアミルニトリルとの反応;

e) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 4th Edition, 1981, volume V/2b, pp. 615, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart に記載されている一連の置換デヒドロ芳香族化合物の調製から出発する、置換アントラセン (又は置換アクリジン又は置換フェナジン) とデカヒドロ芳香族化合物からの合成。

【 0 0 3 0 】

2. 例えば L. J. Kricka, J. M. Vernon, J. C. S. Perkin I, 1973, 766 と同様に、置換アントラセン-9, 10-イミンの脱アミノによる合成。

3. 例えば E. Clar, Chem. Ber. 64 (1931) 1676; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93 (1960) 1658; P. D. Bartlett, M. J. Ryan, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2649; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436. V. R. Skvarchenko, V. K. Shalaev, E. I. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 951 と同様に、置換 1, 4-キノンと置換アントラセン誘導体との付加環化による合成。

【 0 0 3 1 】

置換トリプチセンの更なる合成法は、例として、C. F. Wilcox, F. D. Roberts, J. Org. Chem. 30 (1965) 1959; T. H. Regan, J. B. Miller, J. Org. Chem. 32 (1967) 2798 に記載されている。

【 0 0 3 2 】

ヘテロトリプチセンの更なる合成法は、例えば、D. Heilwinkel et al., Chem. Ber. 111 (1978); 又は D. Heilwinkel et al., Angew. Chem. 24 (19

69) 1049; N. P. McClelland et al., J. Am. Chem. Soc. (1927) 2753; N. A. Al-Jabar et al., J. Organomet. Chem. 287 (1985) 57 に記載されている。

【 0 0 3 3 】

ビストリブチセン基本構造又はヘテロビストリブチセン基本構造も、様々な経路によって得ることができる。この点に関して、例として以下の合成経路を挙げることができる：すなわち、

1. 例えば、H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira J. Org. Chem. 46 (1981) 4427 と同様に、置換アントラセン（又は置換アクリジン又は置換フェナジン）と置換ジヒドロベンゼンからの合成；

2. 例えば、E. Clar, Chem. Ber. 64 (1931) 1676; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436; W. Theilacker, U. Berger-Broske, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93 (1960) 1658 と同様に、置換アントラセン誘導体と 1, 4-ベンゾキノンの付加環化による合成。

【 0 0 3 4 】

更なる合成法は、例として、H. Hart et al., Tetrahedron 42 (1986) 1641; V. R. Skvarchenko et al., Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 951; V. R. Skvarchenko et al., J. Org. Chem. USSR (Engl. trans.) 3 (1967) 1477 に記載されている。

【 0 0 3 5 】

好ましい態様では、本発明にしたがうポリマーは、厳密に、1つのタイプの反復単位 R U 1 から成る（ホモポリマー）。特に好ましくは、A が 2, 5-チオフエニレン、2, 5-オキサジアゾリレン、1, 4-フェニレン、ビニレン及びエチニレンから選択され、及び B が単結合であるホモポリマーである。

【 0 0 3 6 】

好ましいホモポリマーは、更に、A 及び B が、同じであり、且つ 2, 5-チオフエニレン、1, 4-フェニレン、ビニレン及びエチニレンから成る群より選択されるホモポリマーである。

【 0 0 3 7 】

更に好ましい態様では、本発明にしたがうポリマーは、反復単位 R U 2 を 1

～ 99 モル % 含む (コポリマー)。当該コポリマーは、反復単位 RU2 を、好ましくは 5 ～ 95 モル %、特に好ましくは 10 ～ 90 モル % 含む。

【 0 0 3 8 】

好ましいコポリマーは、更に、A が単結合であり、及び B が、単結合、ビニレン基又はエチニレン基であるコポリマーである。特に好ましくは、B がビニレン基であるコポリマーである。

【 0 0 3 9 】

好ましいコポリマーは、更に、反復単位 RU1 と、一般式 (V I I I) 又は (I X) で表される反復単位 RU2 とを含む二元コポリマーである。

好ましいコポリマーは、更に、反復単位 RU1 と、一般式 (V I I I) 又は (I X) で表される 2 つのタイプの反復単位 RU2 とを含む四元コポリマーである。

【 0 0 4 0 】

特に好ましいコポリマーは、反復単位 RU2 が一般式 (V I I I) で表される反復単位であるコポリマーである。

特に好ましくは、更に、一般式 (V I I I) 及び (I X) に存在する基 D がビニレン基のコポリマーである。

【 0 0 4 1 】

当該ポリマーは、例えば、"Makromolekuele" [Macromolecules] by Hans-Georg Elias (Huethig & Wepf Verlag Basle-Heidelberg-New York) 又は Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. XIV, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances] (G. Thieme, Stuttgart, 1961 and 1963) に記載されている重合反応の従来の方法によって調製する。各場合において、調製方法は、モノマーの官能化のタイプ及び所望の分子量にしたがって選択される。

【 0 0 4 2 】

上記のようにして得られたモノマーから出発すると、本発明にしたがうポリマーを生成する重合は、複数の方法によって可能である。

例えば、トリブチセンのハロゲン誘導体は、酸化的に (例えば FeCl₃ を用

いて、なかんずくP. Kovacic et al., Chem. Ber., 87, 1987, 357 to 379; M. Wenda et al., Macromolecules 25, 1992, 5125を参照されたい) 又は電気化学的に (なかんずくN. Saito et al., Polym. Bul. 30, 1993, 285を参照されたい) 重合させることができる。

【 0 0 4 3 】

本発明にしたがうポリマーは、銅／トリフェニルホスフィン触媒 (例えばG. W. Ebert et al., J. Org. Chem. 1988, 53, 4829を参照されたい) 又はニッケル／トリフェニルホスフィン触媒 (例えばH. Matsumoto et al., J. Org. Chem. 1983, 48, 840を参照されたい) を用いる重合によって、ジハロゲン誘導体からも同様に調製することができる。

【 0 0 4 4 】

芳香族ジボロン酸及び芳香族ジハロゲン化物又は芳香族ハロボロン酸は、パラジウム触媒を用いて重合させることができる (Suzuki カップリング) (例えばM. Miyaura et al., Synth. Commun. 11, 1981, 513; R. B. Miller et al., Organometallics 3, 1984, 1261を参照されたい)。同様な方法で、芳香族ジスタナン及び芳香族ジハロゲン化物を重合させることができる (例えばK. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. 25, 1986, 508を参照されたい)。

【 0 0 4 5 】

更に、ジブロモ芳香族化合物を、ジリシオ化合物又はジグリニャール化合物へと転化させることができる。次に、それらを、 $CuCl_2$ を用いて、更なるジハロ芳香族化合物と重合させることができる (例えばG. Wittig et al., Liebigs Ann. Chem. 704, 91, 1967; H. A. Stabb et al., Chem. Ber. 100, 1967, 293及びT. Kaufmann, Angew. Chem. 86, 1974, 321を参照されたい)。ポリ (トリブチセニルービニレン) の調製には、本発明に従うのと同様に、特有な方法が必要である。而して、その合成は、例えばパラージハロメチルー置換トリブチセン誘導体を重縮合させることによって行うことができる。重合は、塩基を添加することによって適当な溶媒中で行う (例えばH. Hoerhold et al., Makromol. Chem. Macromol. Symp. 12, 1987, 229-258を参照されたい)。前駆物質の重合も同様に可能であり; その場合、ポリ (トリブチセニルービニレン) は、熱処理又は

塩基処理により、存在する前駆物質ラジカル（例えば $\text{CH}_2\text{S}^+\text{R}_2$ ）を排除することによって調製する（例えば R. A. Wessling, J. Polym. Sci; Polym. Sym. 7 2, 1985, 55-66を参照されたい）。

【 0 0 4 6 】

ポリ（トリブチセニレン）を調製する更なる方法は、例えば Horner 重合及び Wittig 重合である。前記重合では、2つのタイプのモノマー（アルデヒドとホスホネート（Horner 重合））；アルデヒドとトリアリールアルキルホスホニウム塩（Wittig 重合）とを、塩基を添加して重合させる。一般的に、これらの調製法は、例えば DD 84272, H. Hoerhold et al., Makromol. Chem, Macromol. Symp. 12, 1987, 229-258 及び H. Hoerhold et al., Z. Chem., 27, 1987, 126 に記載されている。

【 0 0 4 7 】

シアノ置換ポリ（トリブチルセニルビニレン）は、Knoevenagel 反応によって調製することができる。その場合、ビス-シアノメチル置換芳香族化合物を、塩基を添加することによってジアルデヒドと反応させる（例えば H. Hoerhold et al., Plaste und Kautschuk 17, 1970, 84 を参照されたい）。

【 0 0 4 8 】

コポリマーを調製するために、例えば Hans-Georg Elias による 'Makromolekule' [Macromolecules] (Huethig & Wepf Verlag Basle-Heidelberg New York), pp. 32-40 に記載されているように、トリブチセンモノマー又はヘテロトリブチセンモノマーを、1種以上のコモノマーと一緒に重合させることができる。

【 0 0 4 9 】

本発明にしたがうポリマーは、例えば D. Brawn, H. Cherdron, W. Kern, Praktikum der makromolekularen organischen Chemie [Practical Macromolecular Organic Chemistry], 3rd Edn. Huethig Verlag, Heidelberg, 1979, pp. 87-89 又は R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991 に記載されているように、当業者に公知の方法によって処理することができる。例えば、反応混合物を、濾過し、水性酸で希釈し、抽出し、乾燥させ、そして溶媒をストリップして除去した後に得られた粗生成物を、沈殿剤を添

加することにより適当な溶媒から再沈殿させることにより更に精製することができる。続いて、ポリマー類似反応 (Polymer-analogous reactions) を行って、ポリマーを更に官能化させることができる。而して、例えば、末端ハロゲン原子を、例えば LiAlH_4 と反応させることによって還元して除去することができる (例えば J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Edn. McGraw-Hill, p. 510 を参照されたい)。

【 0 0 5 0 】

本発明にしたがうポリマーは、エレクトロルミネッセント材料として用いるのに適している。

本発明のために、「エレクトロルミネッセント材料」という用語は、エレクトロルミネッセントデバイスにおける活性層として用いることができる材料又は活性層中において用いることができる材料を意味している。「活性層」という用語は、層が、電界の印加時に光を放射できる (発光層) という事、及び／又は層が、正電荷及び／もしくは負電荷の注入及び／もしくは輸送を向上させる (電荷注入層又は電荷輸送層) という事を意味している。更に、電子ブロック層又はホールブロック層としての使用は、本発明にしたがう使用である。

【 0 0 5 1 】

而して、本発明は、エレクトロルミネッセント材料として本発明にしたがうポリマーを使用することにも関する。更に、本発明は、本発明にしたがうポリマーを含むエレクトロルミネッセント材料にも関する。

【 0 0 5 2 】

エレクトロルミネッセント材料として用いるために、本発明にしたがうポリマーは、一般的に、例えば浸漬、スピンコーティング、蒸着又は減圧下でのバッファリングアウトのような当業者に公知の方法によって、支持体に対してフィルム形態で施用する。

【 0 0 5 3 】

本発明は、1つ以上の活性層を有し、且つそれらの活性層の少なくとも1つが本発明にしたがう1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネッセントデバイスにも関する。活性層は、例えば発光層及び／又は電荷輸送層及び／又は電荷注入

層であることができる。このタイプのエレクトロルミネッセントデバイスの一般的な構成は、例えば米国特許第4, 539, 507号及び第5, 151, 629号に記載されている。

【0054】

エレクトロルミネッセントデバイスは、通常、陰極と陽極との間にエレクトロルミネッセント層を含み、当該電極の少なくとも1つは、可視スペクトル部分のために透明である。更に、1つ以上の電子注入層及び／又は電子輸送層を、エレクトロルミネッセント層と陰極との間に導入することができ、及び／又は1つ以上のホール注入層及び／又はホール輸送層を、エレクトロルミネッセント層と陽極との間に導入することができる。適当な陰極は、好ましくは金属又は金属合金、例えばCa、Mg、Al、In又はMg／Agである。陽極は、透明支持体上、例えばガラス又は透明ポリマーから作られた支持体上、金属、例えばAu、又は他の金属性導電物質、例えば酸化物、例えばITO（酸化インジウム／酸化錫）であることができる。

【0055】

動作時に、陰極は、陽極に比して負電位に設定される。電子は、電子注入層／電子輸送層中に、又は直接に発光層中に、陰極によって注入される。同時に、ホールは、ホール注入層／ホール輸送層中に、又は直接に発光層中に、陽極によって注入される。

【0056】

注入された電荷キャリアーは、印加電圧下で、活性層を通ってもう1つの活性層へと移動する。その結果、電荷輸送層と発光層との間の界面において、又は発光層内において、電子／ホール対が再生成して、光が放射される。発光の色は、発光層として用いる材料によって変化させることができる。

【0057】

エレクトロルミネッセントデバイスは、例えば、自照式ディスプレイ素子として、例えばコントロールランプとして、文字数字ディスプレイとして、標識として、及び光電子カップラにおいて用いられる。

【0058】

式 (I) で表される化合物は、以下の用途に関して参照される例えば W O - A 9 7 / 1 0 6 1 7 及び D E - A 1 9 7 1 1 7 1 3 に記載されているように、例えば、光学記憶媒体における使用、フォトリフラクティブ材料としての使用、非線型光学 (N L O) 用途における使用、光学的増白剤として及び放射線光変換装置としての使用、及び好ましくは光電池におけるホール輸送材料としての使用に更に適する。

【 0 0 5 9 】

本発明にしたがうポリマーは、有機溶媒中で優れた溶解性を有する。フィルム形成性能は、ポリ (p - フェニレン) に比して優れている。特に、放射される色の温度安定性は特筆すべきものであり、本発明ポリマーの形態は、熱活性によって破壊されない。更に、高度の電荷移動度が観察される。

【 0 0 6 0 】

以下、実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、実施例によって本発明は限定されない。

実施例

以下に概説した一般的方法によってポリマー L E D を製造した。当然、当該方法は、各場合において、特有な状況 (例えば、デバイスなどにおいてポリマー粘度及びポリマーの最適な層の厚さ) に適合させなければならなかった。以下に記載した L E D は、各場合において、単層システム、すなわち支持体 / / I T O / / ポリマー / / 陰極であった。

【 0 0 6 1 】

トリブチセン含有ポリマーを用いる高効率長寿命 L E D を製造する一般的方法

I T O 被覆支持体 (例えば、ガラス支持体、P E T ホイル) を切断して正確な大きさにした後、それらを、超音波浴 (例えば、石鹼溶液、ミルポア水 (Millipore water)、イソプロパノール) における多くの清浄工程で清浄にした。次にそれらを N₂ ガンで吹いて乾燥させ、デシケーター中に貯蔵した。ポリマーで被覆する前に、それらをオゾンプラズマユニットで 2 0 分間処理した。各ポリマー溶液 (一般的に、例えばトルエン、クロロベンゼン、キシレン : シクロヘキサノ

ン (4 : 1) 中 4 ~ 2.5 mg / ml の濃度) を調製し、室温で攪拌することによって溶かした。ポリマーの種類によっては、しばらくの間 50 ~ 70 °C で溶液を攪拌することも有利かもしれない。ポリマーを完全に溶かしたら、50 μm のフィルターで濾過し、それを、スピンコータを用いて様々な速度 (400 ~ 6000 回転 / 分) で被覆した。それによって、層の厚さを 50 ~ 300 nm で変化させることができた。続いて、ポリマーフィルムに対して電極を施用した。この工程は、一般的に、熱による蒸発 (Balzer BA360 又は Pfeiffer PLS 500) によって行った。次に、透明な ITO 電極を陽極として接続し、金属電極 (例えば Ca) を陰極として接続し、デバイスパラメーターを決定した。

【 0062 】

実施例 M1 : ジヒドロトリブチセン-1,4-キノンの合成

アントラセン 17.8 g (100 ミリモル) 及び (新鮮な昇華させた) p-ベンゾキノン 10.8 g (100 ミリモル) を、窒素雰囲気下、135 °C において p-キシレン 200 ml 中に溶かした。数分後、その赤色溶液において、黄色で結晶質の沈殿が沈積し始めた。4 時間後、その混合物を室温まで冷却し、沈殿を吸引濾過して分離した。得られた黄色の固体を p-キシレンですすぎ、減圧下で乾燥させた。得られた結果物 26.0 g (91 ミリモル、収率 91 %) を、窒素雰囲気下、p-キシレン 100 ml 中で 130 °C に加熱し、その温度で 0.5 時間保ってから、その混合物を室温まで冷却し、生成物を吸引濾過して分離し、それをメタノールですすぎ、乾燥させると、薄黄色の結晶としてジヒドロトリブチセン-1,4-キノンが 23.5 g (82 ミリモル、収率 82 %) 得られた。

融点 : 232 °C

¹H-NMR : (400 MHz ; CDCl₃) : [p.p.m] = 3.15 (t , 2 H , 第三 H) , 4.86 (s , 2 H , エンイル H) , 6.33 (s , 2 H , 橋頭 H) , 7.07 及び 7.39 (4 H , m , J = 5.3 Hz , 2.3 Hz - フェニル H) , 7.17 ~ 7.20 p.p.m , m , 4 H , フェニル H) 。

【 0063 】

実施例 M2 : 1,4-トリブチセン-1,4-キノンの合成

ジヒドロトリブチセン-1,4-キノン 37.0 g (129 ミリモル) を、氷

酢酸 350 ml 中に懸濁させて沸騰させ、HBr (水中 48% 濃度) 15 ml を加えた。その混合物を 2 時間還流した。次に、沸騰時に、 KIO_3 13.0 g (60 ミリモル) 溶液を、5 分間にわたって滴下して加えた。懸濁液は直ちに黄色になった。その混合物を冷却し、水 200 ml を 50℃ で加え、固体を吸引濾過して分離し、次に Na_2SO_3 溶液で何度も洗浄し、続いて水で何度も洗浄し、減圧下で乾燥させた。得られた粗生成物 (35.2 g、収率 96%) を、1 時間に二度、毎回イソプロパノール 150 ml 中で微粉碎すると、発光黄色粉末物質として 1,4-トリブチセン-1,4-キノンが 30.9 g (108.7 ミリモル、収率 84%) 得られた。

融点: 273 ~ 275℃

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz; CDCl_3): [ppm] = 5.79 (s, 2H, 橋頭 H), 6.59 (s, 2H, エンイル H), 7.03 及び 7.42 (m, 8H, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 5.3 Hz , AB システムフェニル H)。

【0064】

実施例 M3: 1,4-ジヒドロキシー-1,4-ジメチルトリブチセンジメチルエーテル中メチルリチウム 1.6 M 溶液 148 ml (237 ミリモル、2.7 当量) を、(Na/ベンゾフェノンから蒸留された) THF 300 ml と一緒に 1 リットル四つ口フラスコの中に入れ、-78℃ に冷却した (アセトン/ドライアイス)。同時に、THF 600 ml 中 1,4-トリブチセン-1,4-キノン 25.0 g (87.9 ミリモル) 溶液を同じ温度に冷却した。1,4-トリブチセン-1,4-キノン溶液を滴下漏斗に移し、ドライアイスで更に冷却した。激しく攪拌しながら、出発原料溶液を滴下してゆっくりと加えると (1 時間)、溶液は直ちに青色から青緑へと変化した。添加が完了したら、更に 1 時間温度を維持してから、冷却を取除いた。続いて、混合物を室温まで温め、一晩攪拌した。その懸濁液を減圧下で約 200 ml まで蒸発させてから、それを、 NH_4Cl が 10 g 入った氷水 1.4 L 中に注いだ。注いでいる間に、熱が発生し、薄いベージュ色の沈殿が沈積した。続いてその沈殿を室温まで温めて液化した。得られた油状物を分離して取り出し、水相を CH_2Cl_2 500 ml で三度抽出した。得られた有機相を一緒にし、それを、二度、毎回水 200 ml で洗浄し、N

a, SO_4 を用いて乾燥させ、回転蒸発器でできる限り蒸発させた。残った褐色で粘性の物質を、すべての油状物が溶解するまで、超音波浴中でジエチルエーテル／ヘキサン2：1溶液30mlで処理すると、白色沈殿が形成した。その沈殿を吸引濾過して分離し、母液を再び回転蒸発器で蒸発させ、同じ方法で処理した。 Et_2O ／ヘキサン混合物の量は毎回いくぶん小さい量を選択した。更なる沈殿が沈積しなくなるまで作業を繰返した。更に精製するために、反応混合物をジエチルエーテル中で還流してから、20℃まで冷却し、吸引濾過して分離すると、白色粉末として1, 4-ジヒドロキシー-1, 4-ジメチルトリブチセンが14.9g (47.1ミリモル、54%) 得られた。

$^1\text{H-NMR}$: (400MHz; $\text{DMSO}-d_6$) : δ = 1.09 (s, 6H, メチルH); 4.84 (s, 2H, ヒドロキシH); 5.34 (s, 2H, キノンH); 5.63 (s, 2H, 橋頭H), 6.90, 6.92, 7.28, 7.33 (m, それぞれ2H, J = 5.3Hz及び2.3Hz, フェニルH)。

$^1\text{H-NMR}$: (400MHz; CDCl_3) : δ = 1.27 (s, 6H, メチルH); 1.63 (s, 2H, ヒドロキシH); 5.39 (s, 2H, キノンH); 5.54 (s, 2H, 橋頭H); 6.91 (m, 2H, J = 5.5Hz及び2.3Hz, フェニルH); 6.95 (m, 2H, J = 5.3Hz及び2.0Hz, フェニルH); 7.32 (m, 4H, J = 5.3Hz, 2.3Hz及び2.0Hz, フェニルH)。

【 0 0 6 5 】

実施例M4：1, 4-ジメチルトリブチセンの合成

50%濃度酢酸200ml中に $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を6.70g (53.3ミリモル、2.1当量) 溶かした。そこに、温度が45℃を超えないような速度で、1, 4-ジヒドロキシー-1, 4-ジメチルトリブチセン8.44g (25.7ミリモル) のメタノール溶液をゆっくりと滴下して加えた。反応溶液は黄色がかった色になり、白色の沈殿が沈積した。添加が完了したら、その混合物を室温で更に2時間攪拌し、次に-18℃に冷却した。得られた沈殿を吸引濾過して分離し、酸が無くなるまで水約1Lで洗浄し、減圧下で乾燥させた。得られた母液を回転蒸発器でいくぶん蒸発させ、再冷却時に沈積した沈殿を再び吸引濾過して分

離して、粗生成物 7.0 g を得た。その化合物を沸騰させたアセトン約 300 ml 中に溶かし、続いて水 50 ml で沈殿させた。その溶液を冷蔵庫 (ice compartment) で冷却し、得られた沈殿を吸引濾過して取り出した。この手順を繰返し、白色の輝く結晶として 1, 4-ジメチルトリブチセンが 5.20 g (18.4 ミリモル、72%) 得られた。

融点: 246 ~ 249 °C

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz; DMSO- d_6) : = 2.43 (s, 6H, メチル H); 5.80 (s, 2H, 橋頭 H); 6.71 (s, 2H, フェニル H); 6.98 及び 7.45 (m, 8H, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 5.3 Hz , AB システム, フェニル H)。

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz; CDCl $_3$) : = 2.46 (s, 6H, メチル H); 5.64 (s, 2H, 橋頭 H); 6.70 (s, 2H, フェニル H); 6.97 及び 7.36 (m, 8H, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 5.3 Hz , AB システム, フェニル H)。

【 0 0 6 6 】

実施例 M5: 1, 4-ビス (プロモメチル) トリブチセン

1, 4-ジメチルトリブチセン 5.20 g (18.4 ミリモル) を乾燥テトラクロロメタン 150 ml 中に溶かし、そこに N-ブロモスクシンイミド 3.45 g (19.3 ミリモル) 及びジアゾイソブチロニトリル 0.20 g (1.22 ミリモル) を加えた。光を照射しながら、その懸濁液を穏やかに還流し加熱し、1 時間反応させた。TLC (ヘキサン/CH $_2$ Cl $_2$, 1:1) で調べた後、N-ブロモスクシンイミドを、出発原料と生成物との間のスポットが消えるまで加えた。次に、その混合物を冷却し、スクシンイミドを濾過して分離した。その反応溶液を回転蒸発器でできる限り (30 ml) 蒸発させ、少量のヘキサンを加え、その混合物を冷却した。沈殿を吸引濾過して分離し、乾燥させると、薄黄色の粗生成物が 7.70 g (17.5 ミリモル、95%) 得られた。精製のためにその粗生成物を氷酢酸から再結晶させると、無色の結晶として 1, 4-ビス (プロモメチル) トリブチセンが 5.6 g (12.7 ミリモル、70%) 得られた。

融点: 198 ~ 208 °C

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz ; CDCl_3) : δ = 4.67 (s , 4 H , プロモメチル H) ; 5.40 (s , 2 H , 橋頭 H) , 6.90 (s , 2 H , フェニル H) ; 7.02 及び 7.47 (m , J = 5.3 Hz , 3.3 Hz , 8 H , AB システム , フェニル H) 。

【 0067 】

実施例 P1 : 2, 5-ビス (クロロメチル) -1-メトキシ-4-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ) ベンゼン 80 % と、1, 4-ビス (プロモメチル) トリブチセン 20 % とのコポリマー (ポリマー 1) :

乾燥した酸素無含有 1, 4-ジオキサン 720 ml を、メカニカルテフロン (登録商標) スターラー、還流凝縮器、温度計及び滴下漏斗が取り付けである乾燥 2 L 四つ口フラスコにおいて、95℃に加熱した。次に、乾燥 1, 4-ジオキサン 10 ml 中、2, 5-ビス (クロロメチル) -1-メトキシ-4-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ) ベンゼン 2.89 g (8 ミリモル) と 1, 4-ビス (プロモメチル) トリブチセン 880 mg (2 ミリモル) との溶液を加えた。更に次に、乾燥 1, 4-ジオキサン 25 ml 中カリウム *t*-ブトキシド 2.92 g (26 ミリモル) 溶液を、激しく攪拌された混合物に対して、5 分間にわたって滴下して加えた。この作業中に、混合物の色は、無色から黄色を経てオレンジレッドへと変化した。5 分後、1, 4-ジオキサン 20 ml 中に溶かしたカリウム *t*-ブトキシド 2.24 g (20.0 ミリモル) 溶液を更に加えた。その混合物を 95 ~ 97℃で 2 時間攪拌した後、55℃に冷却し、酢酸 4 ml と 1, 4-ジオキサン 4 ml との混合物を加えた。オレンジ色となったその溶液を、激しく攪拌した水 1 L 中に注いだ。沈殿したポリマーを、ポリプロピレンフィルターを用いて濾過することにより単離し、減圧下で乾燥させた。粗生成物が 2.50 g (8.7 ミリモル、87%) 得られた。60℃に加熱することによって、そのポリマーを THF 330 ml 中に溶かし、40℃でメタノール 330 ml を添加することによって沈殿させた。減圧下で乾燥させた後、この工程を繰返した。減圧下で乾燥させると、薄オレンジ色の繊維としてポリマー 1 が 1.46 g (5.10 ミリモル、51%) 得られた。トリブチセン基の含量を、 $^1\text{H-NMR}$ 分光分析法で測定した。トリブチセン橋頭 H 原子のシグナル (6.0 ppm) を積分

し、4.2 ~ 3.6 ppmにおけるOCH₃及びOCH₂のシグナルと比較すると；ポリマー中のトリブチセン単位の含量は9%であった。

¹H-NMR：(400MHz；CDCl₃)：(ppm)=7.9 ~ 6.6（幅広い多重線，5.6H；アリールH，オレフィンH）；6.0（幅広い一重線；0.4H；トリブチセン橋頭H）；4.2 ~ 3.6（br. m[?]，4H；OCH₂，OCH₃）；2.0 ~ 0.9（幅広い多重線，9.6H；脂肪族側鎖）；0.89，0.86（2つの一重線，7.2H；3×CH₃）。

GPC：THF + 0.25% 蔞酸；カラムセットSDV500，SDV1000，SDV10000（PSS）、35℃、UV検出254nm、ポリスチレン標準物質：Mw = 3.0 × 10⁵ g / モル、Mn = 4.5 × 10⁴ g / モル。

エレクトロルミネッセンス測定：5.2Vで最大量子効率0.34%が得られ、6.81V，15.07mA / cm²で100カンデラ / m²の輝度を得られた。

【0068】

実施例P2：2，5-ビス（クロロメチル）-1-メトキシ-4-（3，7-ジメチルオクチルオキシ）ベンゼン91%と、1，4-ビス（ブロメメチル）トリブチセン9%とのコポリマー（ポリマー2）：

乾燥した酸素無含有1，4-ジオキサシ1000mlを、精密ガラススターラー（precision-glass stirrer）、還流凝縮器、温度計及び滴下漏斗が取り付けである乾燥2L四つ口フラスコにおいて、88℃ ~ 90℃に加熱した。次に、乾燥1，4-ジオキサシ20ml中、2，5-ビス（クロロメチル）-1-メトキシ-4-（3'，7'-ジメチルオクチルオキシ）ベンゼン4.34g（12ミリモル）と1，4-ビス（ブロメメチル）トリブチセン528mg（1.2ミリモル）との溶液を加えた。更に次に、乾燥1，4-ジオキサシ34ml中カリウムt-ブトキシド3.85g（34.3ミリモル）溶液を、激しく攪拌された反応混合物に対して、5分間にわたって滴下して加えた。この作業中に、その反応混合物の色は、無色から黄色を経てオレンジレッドへと変化した。5分後、1，4-ジオキサシ26ml中に溶かしたカリウムt-ブトキシド3.85g（34.3ミリモル）を更に加えた。その混合物を88℃で2時間攪拌した後、55℃に冷却し、1，4-ジオキサシ／氷酢酸1：1混合物12mlを加えた。オレ

ンジ色となったその粘性溶液を、激しく攪拌した水1 L中に注いだ。沈殿したポリマーを、ポリプロピレンフィルターを用いて濾過することにより単離し、減圧下で乾燥させた。粗生成物が3.4 g得られた。60℃に加熱することによってそのポリマーをTHF 450 ml中に溶かし、40℃未満の温度でメタノール560 mlを添加して沈殿させた。減圧下で乾燥させた後、この工程を繰返した。減圧下で乾燥させると、薄オレンジ色の繊維としてポリマー2が2.60 g (9.03ミリモル、68%)得られた。トリブチセン基の含量を、¹H-NMR分光分析法で測定した。トリブチセン橋頭H原子のシグナル(6.0 ppm)を積分し、4.2 ~ 3.6 ppmにおけるOCH₃及びOCH₂のシグナルと比較すると、ポリマー中のトリブチセン単位の含量は3.5%であった。

¹H-NMR: (400 MHz; CDCl₃): (ppm) = 7.9 ~ 6.6 (幅広い多重線, 4H; アリールH, オレフィンH); 6.0 (幅広い一重線; 付加0.02H; トリブチセン橋頭H); 4.2 ~ 3.6 (b.r.m, 5H; OCH₂, OCH₃); 2.0 ~ 0.9 (幅広い多重線, 10H; 脂肪族側鎖); 0.89, 0.86 (2つの一重線, 9H; 3 x CH₃)。

GPC: THF + 0.25% 酢酸; カラムセットSDV 500, SDV 1000, SDV 10000 (PSS), 35℃、UV検出254 nm、ポリスチレン標準物質: Mw = 2.010⁵ g/mol, Mn = 3.110⁴ g/mol。

エレクトロルミネッセンス測定: 5.2 Vで最大量子効率0.21%が得られ、5.05 V, 11.17 mA/cm²で100カンデラ/m²の輝度が得られた。

【0069】

2,5-ビス(クロロメチル)-3'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)ビフェニル80%と、1,4-ビス(ブロモメチル)トリブチセン20%とのコポリマー(ポリマー3):

乾燥した酸素無含有1,4-ジオキサン0.72 kgを、メカニカルスターラー、還流凝縮器、温度計及び滴下漏斗が取り付けである乾燥2 L四つ口フラスコの中に入れ、攪拌しながら98℃に加熱した。次に、乾燥1,4-ジオキサン30 ml中に溶かした、2,5-ビス(クロロメチル)-3'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)ビフェニル3.26 g (8ミリモル)と1,4-ビス(ブロモ

メチル)トリブチセン0.88g(2ミリモル)との溶液を加えた。更に次に、乾燥1,4-ジオキサン26ml中カリウムt-ブトキシド2.87g(26ミリモル、2.6当量)溶液を、激しく攪拌された混合物に対して、5分間にわたって滴下して加えた。この作業中に、その混合物の色は、無色から緑色を経て薄オレンジへと変化し；溶液の粘度はわずかに増加した。その混合物を98℃で5分間攪拌した後、1,4-ジオキサン20ml中カリウムt-ブトキシド2.24g(20ミリモル、2.0当量)を1分間にわたって加えた。その混合物を95～98℃で更に2時間攪拌した後、50℃に冷却し、酢酸4mlと1,4-ジオキサン4mlとの混合物を加えた。その混合物を更に20分間攪拌した後、その反応溶液を、攪拌した水0.7L中に加えることによってポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを濾過して分離し、毎回メタノール100mlで二回洗浄した。減圧下、室温で乾燥させると、粗ポリマー3が3.17g(9.8ミリモル、98%)得られた。その粗ポリマーをTHF400ml中に60℃で加熱しながら溶かし、メタノール400mlを添加して沈殿させた。その生成物を減圧下で乾燥させ、メタノール100mlで洗浄した後、この工程を繰返した。減圧下で2日間乾燥させると、薄オレンジ色の繊維としてポリマー3が1.84g(5.7ミリモル、57%)得られた。トリブチセン基の含量を、¹H-NMR分光分析法で測定した。トリブチセン橋頭H原子のシグナル(5.9ppm)を積分し、4.0ppmにおけるOCH₃のシグナルと比較すると；ポリマー中のトリブチセン単位の含量は14%であった。

¹H-NMR: (400MHz; CDCl₃): (ppm) = 7.9 ~ 6.1 (幅広い多重線, 9.2H; アリールH及びオレフィンH); 5.9 (幅広い一重線; 0.28H; トリブチセン橋頭H); 4.0 (幅広い一重線, 1.6H); 1.95 ~ 0.85 (幅広い多重線, 15.2H; 脂肪族H)。

GPC: THF + 0.25% 酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PSS), 35℃, UV検出254nm, ポリスチレン標準: Mw = 4.410⁵g/モル, Mn = 9.110⁴g/モル。

エレクトロルミネッセンス測定: 10.7Vで最大量子効率0.47%が得られ、10.9V, max = 517nmで100カンデラ/m²の輝度を得られた。

【 0 0 7 0 】

実施例 P 4 : 2, 5-ビス(クロロメチル)-1-メトキシ-4-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン 75%と、1, 4-ビス(ブromoメチル)トリブチセン 25%とのコポリマー(ポリマー 4) :

乾燥した酸素無含有 THF 385 ml を、メカニカルテフロン(登録商標)スターラー、還流凝縮器、温度計及び滴下漏斗が取り付けられている乾燥 500 ml 四つ口フラスコ中に入れた。次に、2, 5-ビス(ブromoメチル)-1-メトキシ-4-(3', 7'-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン 1.58 g (3.6 ミリモル) 及び 1, 4-ビス(ブromoメチル)トリブチセン 528 mg (1.2 ミリモル) を加えた。更に次に、乾燥 THF 12 ml 中カリウム *t*-ブトキシド 1.32 g (11.8 ミリモル) 溶液を、激しく攪拌した混合物に対して、5 分間にわたって滴下して加えた。この作業中に、その混合物の色は、無色から黄色を経てオレンジレッドへと変化した。更に、5 分後、THF 10 ml 中に溶かしたカリウム *t*-ブトキシド 1.1 g (9.8 ミリモル) を一度に加えた。その混合物を室温で 2 時間攪拌した後、1 時間 60℃ で加熱し、酢酸 2 ml と 1, 4-ジオキサン 2 ml との混合物を加えた。オレンジ色となったその溶液を、激しく攪拌した水 1 L 中に注いだ。沈殿したポリマーを、ポリプロピレンフィルターを用いて濾過することにより単離し、減圧下で乾燥させた。粗生成物が 1.2 g 得られた。60℃ に加熱することによってそのポリマーを THF 160 ml 中に溶かし、室温でメタノール 200 ml を加えて沈殿させた。減圧下で乾燥させた後、この工程を繰返した。減圧下で乾燥させると、薄オレンジ色の繊維としてポリマー 4 が 0.89 g (2.98 ミリモル、62%) 得られた。トリブチセン基の含量を、¹H-NMR 分光分析法で測定した。トリブチセン橋頭 H 原子のシグナル(6.0 ppm) を積分し、4.2 ~ 3.6 ppm における OCH₂ 及び OCH₂ のシグナルと比較すると、ポリマー中のトリブチセン単位の含量は 15% であった。

¹H-NMR (400 MHz ; CDCl₃) : (ppm) = 7.9 ~ 6.6 (幅広い多重線, 4H ; アリール H, オレフィン H) ; 6.0 (幅広い一重線 ; 0.3 付加 H ; トリブチセン橋頭 H) ; 4.2 ~ 3.6 (幅広い多重線, 5H ; O

CH_2 , OCH_3) ; 2.0 ~ 0.9 (幅広い多重線, 10H ; 脂肪族側鎖) ;
0.89, 0.86 (2つの一重線, 9H ; $3 \times \text{CH}_3$) 。

GPC : THF + 0.25% 酢酸 ; カラムセットSDV500, SDV1000,
SDV10000 (PSS) 、35℃、UV検出254nm、ポリスチレン
標準 : $M_w = 3.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 、 $M_n = 4.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。

エレクトロルミネッセンス測定 : 6.01Vで最大量子効率0.96%が得られ
、4.11V / 16.07 mA / cm^2 で100カンデラ / m^2 の輝度を得られた
。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G61/00 H05B33/14		International Application No. PCT/EP 99/01505
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 197 44 792 A (HOECHST AG) 15 April 1999 cited in the application see claims	1-16
X	DE 41 21 138 A (HOECHST AG) 7 January 1993 see claims	1-12, 15
X	EP 0 581 058 A (HOECHST AG) 2 February 1994 see claims	1-12, 15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 553 (P-1625), 5 October 1993 & JP 05 158092 A (HITACHI LTD), 25 June 1993 see abstract	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 June 1999		Date of mailing of the international search report 22/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Andriollo, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/01505

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WASIELEWSKI ET AL: "High-quantum-yield long-lived charge separation in a photosynthetic reaction center model" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 107, no. 19, 18 September 1985, page 5562/5563 XP002092033	1
A	WASIELEWSKI ET AL: "Ultrafast photoinduced electron transfer in rigid donor-spacer-acceptor molecules: modification of spacer energetics as a probe for superexchange" TETRAHEDRON, vol. 45, no. 15, 1 January 1989, pages 4785-4806, XP002092034	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/01505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19744792 A	15-04-1999	WO 9919419 A	22-04-1999
DE 4121138 A	07-01-1993	NONE	
EP 0581058 A	02-02-1994	JP 6192559 A	12-07-1994

フロントページの続き

- (72) 発明者 ザルベック, ヨーゼフ
ドイツ連邦共和国デー65779 ケルクハ
イム, アム・フラヒスラント 56
- (72) 発明者 ヴァインフルトナー, カルル・ハインツ
ドイツ連邦共和国デー93057 レーゲン
スブルク, ジーゲンシュタインシュトラ
ーセ 4
- F ターム (参考) 2H091 FA41 FA44 FA45 LA11 LA16
3K007 AB04 EB00
4J032 BA03 CA32 CA62 CB04 CB05
CD01 CE03 CG03